

Japanese Patent Appln. No. 2006-527260
Your Ref.: IEC040033PJP
Our Ref.: CH:TK:C-1043-0003/060689

Citation 3

Filing Date: August 30, 2000
Filing Number: 2000-260476
Laid-open Date: March 8, 2002
Laid-open Number: 2002-69023
Applicant: Mitsubishi Chemical Corporation
Title of Invention: Method of Producing Bisphenol

Claim 1

A method of producing bisphenol by introducing a raw material fluid containing phenols and ketone into a flow-through reactor in which a sulfonic acid type cation exchange resin having a part of sulfonic acid group partially modified with mercaptoalkylpyridine is packed, characterized in that a temperature, composition and a volumetric speed of the raw material fluid are controlled so that the temperature of the reactant flowed from the reactor is $> 70^{\circ}\text{C}$ and production rate of bisphenol is $> 70 \text{ g/L-catalyst} \cdot \text{hr.}$ and dried catalyst basic unit per 1 kg of bisphenol produced is $< 2 \text{ g.}$

[0010] (excerpts)

In the method of the present invention, a raw material fluid containing phenols and ketone is introduced into a flow-through reactor in which a sulfonic acid type cation exchange resin having a part of sulfonic acid group partially modified with mercaptoalkylpyridine is packed to produce bisphenol. Though the reaction is endothermic, the reaction is usually carried out as an adiabatic reaction. ...

On the other hand, the sulfonic acid type cation exchange resin having a part of sulfonic acid group partially modified with mercaptoalkylpyridine has a peculiar property that the rate of deactivation at 70°C is lower than that at 60°C . In the present invention, making use of the peculiar property, the reaction is carried out wherein the temperature of the reactant flowed from the reactor is 70°C or higher, thus inhibiting the deactivation of the catalyst resin to produce bisphenol in a high reaction rate. Since the deactivation of the catalyst resin is promoted at a too high temperature, the preferred temperature of the reactant flowed from the reactor is $70\text{-}90^{\circ}\text{C}$, typically $70\text{-}85^{\circ}\text{C}$...

特許庁 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69023

(P2002-69023A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 7 C 39/16		C 0 7 C 39/16	4 G 0 6 9
B 0 1 J 31/10		B 0 1 J 31/10	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 37/20		C 0 7 C 37/20	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-260476(P2000-260476)

(22) 出願日 平成12年8月30日 (2000.8.30)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 早志 功一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市事業所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスフェノールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フェノール類とケトンとから、効率よくビスフェノールを製造する。

【解決手段】 スルホン酸基の一部がメルカプトアルキルピリジンで部分的に変性されたスルホン酸型陽イオン交換樹脂が充填されている流通式反応器に、フェノール類とケトンを含む原料流体を導入してビスフェノールを生成させるに際し、反応器から流出する反応生成液の温度が70℃以上、ビスフェノールの生成速度が70g/L・触媒・時間以上、生成したビスフェノール1kg当りの乾燥触媒原単位が2g以下となるように、原料流体の温度、組成及び容積速度を制御する。

(2)

特開2002-69023

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸基の一部がメルカプトアルキルビリジン類で変性されているスルホン酸型陽イオン交換樹脂が触媒として充填されている流通式反応器に、フェノール類とケトンを含む原料流体を導入してビスフェノールを生成させるに際し、反応器から流出する反応生成液の温度が70℃以上、ビスフェノールの生成速度が70g/L・触媒・時間以上、生成したビスフェノール1kg当りの乾燥触媒原単位が2g以下となるように、原料流体の温度、組成及び容積速度を制御することを特徴とするビスフェノールの製造方法。

【請求項2】 ビスフェノールの生成速度が100g/L・触媒・時間以上となるように原料流体の温度、組成及び容積速度を制御することを特徴とする請求項1記載のビスフェノールの製造方法。

【請求項3】 ビスフェノール1kg当りの乾燥触媒原単位が1g以下となるように原料流体の温度、組成及び容積速度を制御することを特徴とする請求項1又は2記載のビスフェノールの製造方法。

【請求項4】 原料流体中のケトンの反応率が80%以上となるように原料流体の温度、組成及び容積速度を制御することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のビスフェノールの製造方法。

【請求項5】 原料流体中のケトンの反応率が90%以上となるように原料流体の温度、組成及び容積速度を制御することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のビスフェノールの製造方法。

【請求項6】 反応を断熱反応で行うことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のビスフェノールの製造方法。

【請求項7】 反応器に充填した触媒を 5×10^3 時間以上亘り反応に用いることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のビスフェノールの製造方法。

【請求項8】 反応器に充填した触媒を 1×10^4 時間以上亘り反応に用いることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のビスフェノールの製造方法。

【請求項9】 触媒が、スルホン酸基の5～30%が2-メルカプトエチルビリジンで変性されているスルホン酸型陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載のビスフェノールの製造方法。

【請求項10】 原料流体を反応器に容積速度 5 h^{-1} 以下で導入することを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載のビスフェノールの製造方法。

【請求項11】 反応器にフェノールとアセトンを含む原料流体を導入してビスフェノールAを生成させることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載のビスフェノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスルホン酸基の一部がメルカプトアルキルビリジン類で変性されているスルホン酸型陽イオン交換樹脂を触媒として、フェノール類とケトンとを反応させてビスフェノールを製造する方法の改良に関するものである。本発明によれば長時間に亘り、高い触媒活性を維持しつつビスフェノールを製造することができる。

【0002】

【従来の技術】フェノール類とケトンとを反応させてビスフェノールを製造することは公知である。最も大規模に行われているのは、フェノールとアセトンからのビスフェノールAの製造である。この反応の触媒としては種々のものが提案されているが、スルホン酸型陽イオン交換樹脂をアミノチオール化合物で変性したものが最も好ましいと考えられている。変性に用いるアミノチオール化合物として最も一般的なのは2-アミノエタンチオールであるが、メルカプトアルキルビリジン類も好適な変性剤であることが知られている。

【0003】アミノチオール化合物で変性したスルホン酸型陽イオン交換樹脂を触媒とするビスフェノールの製造方法としては、懸濁床方式と固定床方式とが提案されているが、工業的には固定床方式が好ましいと考えられる。この反応方式によるときは、フェノール類とケトンを含む原料流体を触媒が充填されている反応器に連続的に導入してビスフェノールを生成させる。反応器から流出した反応生成液は、蒸留して副生した水及び未反応のケトンとを留去したのち、通常は晶析により生成したビスフェノールを回収する。未反応のフェノール類、副生物及び残留したビスフェノールなどを含む残留液は、原料流体の一部として反応器に循環される。また反応生成液から留出させたケトンは蒸留して同伴している水を除去したのち、原料流体の一部として反応器に循環される。このケトンの脱水蒸留の負荷を低減させるため、通常は原料流体中にケトンに対して化学量論量よりも大過剰のフェノール類を存在させて、ケトンの反応率ができるだけ高くなるようにしている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ビスフェノールの製造に際しては、触媒費用を低減させるため、ビスフェノールの触媒原単位（＝生産されたビスフェノール1kg当りの触媒の消費量）をできるだけ低くすることが求められている。また反応器の生産性を高くするため、反応器に充填されている触媒1リットル当りのビスフェノールの生産速度を大きくすることも求められている。更にビスフェノールを安定して生産するため、触媒の失活速度を小さくすることも求められている。本発明はこのような要求を満足させるビスフェノールの製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明では、スルホン酸

(3)

特開2002-69023

3

基の一部がメルカプトアルキルピリジン類で変性されているスルホン酸型陽イオン交換樹脂が触媒として充填されている流通式反応器に、フェノール類とケトンを含む原料流体を導入し、反応器から流出する反応生成液の温度が70℃以上、ビスフェノールの生成速度が70g/1-触媒・時間以上、生成したビスフェノール1kg当りの乾燥触媒原単位が2g以下となるように、原料流体の温度、組成及び容積速度を制御する。このようにすることにより、低い触媒原単位かつ高い生産性で、長時間に亘り安定してビスフェノールを生産することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明では、触媒として、メルカプトアルキルピリジン類で部分的に変性されたスルホン酸型陽イオン交換樹脂を用いる。この変性スルホン酸型陽イオン交換樹脂を触媒として、ケトンとフェノール類とからビスフェノールを製造することは、特公昭63-14690号公報に記載されている。また特公昭64-8607号公報に記載されているように、メルカプトアルキルピリジン類そのものの代りに、これとケトンとの反応物であるチオアセタールで変性されたスルホン酸型陽イオン交換樹脂を用いることもできる。本明細書においてメルカプトアルキルピリジン類で変性されたスルホン酸型陽イオン交換樹脂とは、両者のいずれをも意味するものである。

【0007】メルカプトアルキルピリジン類としては、通常はピリジンにメルカプト低級アルキル基が結合したものをを用いるが、ピリジンの代わりにピコリンなどにメルカプトアルキル基が結合したものをを用いることもできる。ピリジン環上でのメルカプトアルキル基の結合位置は通常は4位であるが、他の位置であってもよい。またメルカプトアルキル基の炭素鎖の長さは通常は2〜4炭素原子である。

【0008】スルホン酸型陽イオン交換樹脂としては、最も一般的なスチレンージビニルベンゼン共重合体を、発煙硫酸などのスルホン化剤でスルホン化したものを用いればよい。樹脂はゲル型でもボラス型でもよい。所望ならばフェノールホルムアルデヒド樹脂のスルホン化物を用いることもできる。スルホン酸型陽イオン交換樹脂の交換容量は通常0.5〜6meq/gであるが、交換容量の大きいものをを用いるのが好ましい。通常はこのスルホン酸基の2〜40%をメルカプトアルキルピリジン類で変性する。スルホン酸基の5〜30%、特に10〜20%を変性するのが好ましい。変性率が小さいと変性の効果の発現が不十分であり、逆に変性率が大きすぎると触媒活性が低下する。変性は常法に従い、メルカプトアルキルピリジン類がスルホン酸型陽イオン交換樹脂と均一に接触して、スルホン酸型陽イオン交換樹脂が全体として均一に変性されるようにするのが好ましい。

【0009】反応原料のフェノール類としては、通常は

4

フェノールを用いるのが、o-クレゾール、m-クレゾール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、o-tert-ブチルフェノール、2,6-キシレンール、2,6-ジtert-ブチルフェノール、o-フェニルフェノールなど、この反応の原料として用い得ることが知られている置換フェノールを用いることもできる。ケトンとしては通常はアセトンを用いるが、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、1,3-ジクロロアセトンなど他のケトンを用いることもできる。反応に供するケトンとフェノール類との比率は、通常はケトン1モルに対してフェノール類3〜30モル、好ましくは5〜25モルである。

【0010】本発明では上述のメルカプトアルキルピリジン類で変性したスルホン酸型陽イオン交換樹脂を充填した固定床流通式反応器に、ケトンとフェノール類とを上述の比率で含有する原料流体を連続的に供給して、ビスフェノールを生成させる。この反応は発熱反応であるが、反応は通常は断熱反応として行われる。従って反応器から流出する反応生成液の温度は、反応器へ導入される原料流体の温度と、反応による発熱量により決定される。本発明では、反応器から流出する反応生成液の温度が70℃以上となるように、反応器に導入する原料流体の温度及び反応器での発熱量を制御することが必要である。アミノチオール化合物で変性されたスルホン酸型陽イオン交換樹脂を触媒として、フェノール類とケトンからビスフェノールを生成させる反応は、広範囲の温度、例えば30〜120℃で行い得るとされているが、低温では反応速度が低く、かつ生成したビスフェノールがフェノールとの付加体として析出するおそれがある。また高温では触媒が失活し易い。従って触媒の失活を抑制しつつ長時間に亘り安定してビスフェノールを生成させるには、一般に60℃程度の比較的低温で反応を行わせるのが好ましいと考えられている。例えば最も一般的な変性剤である2-アミノエタントチオールで変性したスルホン酸型陽イオン交換樹脂は、60℃前後が最適反応温度であり、65℃程度になると明らかに失活速度が大きくなる。これに対し、本発明で触媒として用いるメルカプトアルキルピリジン類で変性したスルホン酸型陽イオン交換樹脂は、60℃程度の温度よりも70℃以上の方が、失活速度が小さいという特異な性質を有している。本発明ではこの特異な性質を利用して、反応器から流出する反応生成液の温度が70℃以上となる温度で反応を行わせることにより、触媒の失活を抑制しつつ、高い反応速度でビスフェノールを生産することができる。なお、この触媒も、反応温度が高過ぎると失活が促進されるようになるので、反応器から流出する反応生成液の温度が70〜90℃、特に70〜85℃となる温度で反応を行うのが好ましい。本発明の好ましい一態様では、この温度範囲内で反応当初は低温で反応させ、触媒が失活するにつれて徐々に反応器に導入する原料流体の温度を

(4)

特開2002-69023

5

6

上昇させ、もって反応速度が反応の全期間を通じてほぼ一定に保たれるようにする。

【0011】本発明で用いる触媒は高活性であり、かつ上述のように反応速度の大きい高温で反応させるので、反応器の容積効率を高くすることができる。本発明では反応器に充填されている触媒1リットル当りのビスフェノールの生産速度が、70g/時間以上、好ましくは100g/時間以上で反応を行わせることができる。しかも本発明では、この生産速度を比較的小さな容積速度で達成することができる。なお、ここにいる容積速度とは、反応器に充填されている触媒単位容積当りに1時間に反応器に導入される原料流体の容積であり、本発明ではこの値は通常5hr⁻¹以下であり、好ましくは2hr⁻¹以下である。一定のビスフェノール生産速度をより小さな容積速度で達成できれば、それだけ後続する工程において処理すべき反応生成液量が減少するので好ましい。

【0012】なお、本発明においては、ビスフェノールの高い生産速度を小さな容積速度で達成できることに加えて、ケトンの反応率（ケトンの反応率とは、反応器に導入された原料流体中のケトンのうち、反応により消費された割合を意味する）を高くし、もって反応生成液から未反応ケトンを取り出して循環する蒸留系の負荷を低減させることができる。本発明では通常はケトンの反応率が70%以上となるように原料流体の組成を制御して反応を行わせるが、80%以上、特に85%以上となるように反応を行わせるのも容易である。所望ならばケトンの反応率が90%以上となるように反応を行わせることも困難ではない。

【0013】本発明で用いる触媒は、反応器から流出する反応生成液の温度が70℃以上となる条件下で反応を行わせると、失活速度が極めて小さいので、前述の70g/L-触媒・時間以上、好ましくは100g/L-触

*媒・時間以上の生産速度で、少なくとも5×10³時間以上、通常は1×10⁴時間以上という極めて長時間に亘り、触媒を入れ替えずに反応を行わせることができる。従って本発明では、反応器に充填された触媒が失活して廃棄されるまでの間における、触媒単位量当りのビスフェノールの生産量は極めて大きく、ビスフェノールの製造原価に占める触媒費用は著しく小さい。本発明におけるビスフェノール1kg当りの乾燥触媒基準の触媒消費量（=乾燥触媒原単位）は2g以下であり、1g以下とすることもできる。

【0014】本発明で用いる触媒と公知例の代表的な触媒との、反応温度と失活速度との関係についての実験例のいくつかを以下に記す。なお、スルホン酸型陽イオン交換樹脂としては、スチレン-ジビニルベンゼン架橋共重合体のスルホン化物（ダイイオンSK104H、三菱化学株式会社製品、ダイイオンは三菱化学株式会社の登録商標）を用いた。

【0015】実験例1 定温反応
スルホン酸基の22%が4-(2-メルカプトエチル)ピリジンで変性された触媒（=触媒1）、又はスルホン酸基の10%が2-アミノエタニチオールで変性された触媒（=触媒2）を反応器に充填し、これにフェノールとアセトンから成る原料流体（フェノール：アセトン=13：1（モル比））をSV2hr⁻¹で連続的に流通させながら、500時間にわたってビスフェノールAの生成反応を行わせた。反応開始直後のアセトンの反応率、並びに500時間経過後のアセトンの反応率及びビスフェノールAの選択率を表-1に示す。また反応開始直後のアセトンの反応率に対する500時間経過後のアセトンの反応率の比を活性維持率として同じく表-1に示した。

【0016】

【表1】

表-1

触媒	反応温度 (℃)	反応時間			活性維持率(%)	ビスフェノールAの生成速度 (g/L・触媒・時間)
		0時間 ¹⁾	500時間			
		反応率(%)	反応率(%)	選択率(%)		
触媒 1	60	84	79	95.7	94	275
	70	90	88	95.7	98	300
	85	93	91	95.4	98	310
触媒 2	70	74	71	—	96	240
	85	81	69	—	85	250

* 反応途中の反応率を反応時間0に外挿した値

【0017】実験例2 断熱反応

触媒として触媒2又はスルホン酸基の17%が4-(2-メルカプトエチル)ピリジンで変性された触媒（触媒3）を用い、反応器として断熱反応器を用い、かつ原料流体をSV-3hr⁻¹で反応器に導入した以外は、実験

例1と全く同様にして反応を行った。結果を表-2に示す。

【0018】

【表2】

(5)

特開2002-69023

7

8

表-2

触媒	入口 温度 (℃)	出口 温度 (℃)	反応率(%)		活性維持 率(%)	ヒスフェノールA の生成速度 (g/L-触媒・ 時間)
			0時間	500時間		
触媒2	63	78	80	75	94	385
触媒3	61	78	92	89	97	400

【0019】表-1及び表-2から明らかなように、従来の代表的な変性剤である2-アミノエタンチオールで変性された触媒に比して、本発明で用いる4-（2-メ

ルカプトエチル）ピリジンで変性された触媒は、70℃以上の高温下での方が活性低下が小さいという優れた特徴を有している。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BA24A BA24B
 BE13A BE13B BE21A BE21B
 BE22A BE22B BE37A BE37B
 CB25 DA05 EA02Y FA01
 4H006 AA02 AC23 BA72 BC10 BC18
 DA64 FC52 FE13
 4H039 CA19 CD10 CD40